

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

N° 79 07620

(11) N° de publication :

2 452 500

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

(21)

(54) Copolymères vinyliques hydroxylés solubles pour vernis et laques et procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 7). C 08 F 220/10; C 09 D 3/81.

(22) Date de dépôt..... 27 mars 1979, à 14 h 49 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 24-10-1980.

(71) Déposant : PEINTURES CORONA, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Pierre Marthe.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Boettcher,
23, rue La Boétie, 75008 Paris.

L'invention a pour objet des copolymères vinyliques hydroxylés utilisables dans la fabrication de vernis et de laques ; elle concerne aussi un procédé de préparation de ces copolymères.

On connaît par le brevet français N° 77.04891

- 5 un procédé de préparation de copolymères solubles, comprenant des groupes hydroxyles, durcissables avec des polyisocyanates organiques.

- 10 L'invention a pour but principal de parvenir à de nouveaux copolymères ayant les mêmes emplois que ceux décrits dans le brevet précité et obtenus par un procédé nouveau. Selon l'invention au lieu de procéder à une réaction entre l'acide acrylique et des esters glycidiques d'acides α -alcoylalcanemonocarboxyliques et/ou d'acide α , α -dialcoylalcanemonocarboxyliques, on procède à une réaction entre l'acrylate de glycidyle
15 et/ou le méthacrylate de glycidyle et des acides gras saturés.

- Les produits de l'invention s'obtiennent par copolymérisation dans un solvant approprié de monomères spécifiques, présents en proportions voulues, à température élevée, en présence d'un initiateur de polymérisation classique du type à
20 radicaux libres ; en variante ou en supplément, on peut prévoir l'intervention d'agents de transfert de chaînes permettant d'obtenir des résines à bas poids moléculaire.

Les copolymères de l'invention ont la composition générale suivante :

- 25 a) 0 à 50% en poids de styrène,
b) 0 à 72% en poids de méthacrylate de méthyle, avec la condition que la somme de ces deux composants atteigne 23% au moins,
c) 10 à 30% en poids d'acrylate et/ou de méthacrylate d'hydroxy-
30 alkyle,
d) 0 à 2% en poids d'acide méthacrylique,
e) 8 à 20% en poids de méthacrylate de glycidyle et/ou d'acrylate de glycidyle, estérifiés par :
f) 10 à 25% en poids d'acides gras saturés en C 8 à C 12, liné-
35 aires ou ramifiés, d'origine naturelle ou synthétique.

Les parties a) à f) composent ensemble 100% en poids.

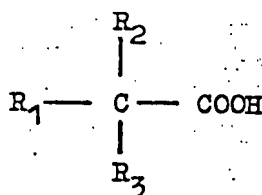
Selon l'invention, il n'est pas absolument nécessaire d'ajouter de l'acide méthacrylique. Cette adjonction est simplement souhaitable parce qu'elle tend à améliorer l'adhérence. On peut d'ailleurs remplacer cette faible quantité d'acide méthacrylique par de l'acide acrylique, les groupements carboxyliques agissant comme catalyseur interne lors de la réticulation par les isocyanates.

Conformément au procédé de l'invention, pour produire la copolymérisation, on introduit dans un réacteur le solvant de polymérisation, on chauffe à la température de copolymérisation choisie entre 70 et 170°C en fonction de la nature de l'initiateur et du solvant de polymérisation. On ajoute lentement, en agitant, le mélange des composés a à f ci-dessus additionné de l'initiateur de polymérisation. Il est préférable de procéder en plusieurs heures. Ensuite on maintient la température de polymérisation pendant plusieurs heures. Si on le juge utile, on peut ajouter encore de l'initiateur de polymérisation.

La copolymérisation est réalisée en solution dans des solvants qui ne sont pas réactifs avec les isocyanates, par exemple les alkylbenzènes tels que le toluène, les xylènes, les esters tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les esteréthers de diols tels que l'acétate de méthyl-glycol, l'acétate d'éthyl-glycol.

Comme acrylates ou méthacrylates d'hydroxy-alkyles, on peut utiliser l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Comme acides gras saturés, on peut utiliser des acides linéaires ou ramifiés, d'origine naturelle ou synthétique. Comme exemples d'acides gras linéaires, on peut citer l'acide pélargonique, l'acide laurique. Comme exemples d'acides gras ramifiés, on peut citer l'acide versatique 10 de la Société SHELL, les acides Cekanofc C 8, C 9, et C 10 de la Société UGINE-KUHLMANN. L'acide versatique 10 est un acide synthétique constitué par un mélange d'acides carboxyliques tertiaires saturés ayant au total 10 atomes de carbone, pouvant être représenté par la formule :



5

R_1 et R_3 étant des radicaux alkyles dont la somme comprend 8 atomes de carbone.

- Les acides Cekanofic C_8 , C_9 et C_{10} sont respectivement l'acide diméthylhexanofique (formule générale $C_8H_{17}COOH$), l'acide triméthyl3,5,5-hexanofique (formule générale $C_9H_{19}COOH$), l'acide diméthyl octanofique (formule générale $C_{10}H_{21}COOH$).

- 15 L'estérification du monomère époxydé par l'acide gras peut s'effectuer avant, simultanément, ou après la polymérisation. Dans ces deux derniers cas l'adjonction d'acide méthacrylique ou acrylique évoquée plus haut n'est pas possible.

- Pour bien faire comprendre le procédé de préparation des corps de l'invention, on donnera maintenant la description de deux exemples de préparation de deux copolymères.

- EXEMPLE 1 -

- Dans un ballon de 4 litres, muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un séparateur d'eau surmont d'un réfrigérant ascendant, on a chargé 292 g d'acétate d'éthyl glycol. On a chauffé au reflux (à 155°C environ) puis on a ajouté régulièrement, en trois heures, en maintenant le reflux, un mélange composé de :

- | | | |
|----|---------------------------------|---------|
| 30 | - méthacrylate de méthyle | 231 g |
| | - styrène | 478,5 g |
| | - acrylate d'hydroxyéthyle | 158 g |
| | - méthacrylate d'hydroxyéthyle | 160 g |
| | - méthacrylate de glycidyle | 197 g |
| | - tertiododécylmercaptan | 34,4 g |
| 35 | - AZDN (azobisisobutyronitrile) | 22,8 g |
| | - xylène | 487 g. |

A la fin de cette addition, on a ajouté 239 g d'acide Cekanoïc C10 puis on a ajouté le mélange :

- AZDN	4,55 g
- xylène	195 g

- 5 en une heure tout en maintenant le reflux (à 145°C environ). Après cette addition, on a maintenu encore 4 heures au reflux avant de refroidir.

- EXEMPLE 2 -

- 10 On a chauffé au reflux (à 145°C environ) un mélange de 292 g d'acétate d'éthyl-glycol et 487 g de xylène puis un mélange constitué de

	- méthacrylate de méthyle	231 g
	- styrène	486 g
15	- acrylate d'hydroxyéthyle	158 g
	- méthacrylate d'hydroxyéthyle	138 g
	- acide méthacrylique	15 g
	- adduct méthacrylate de glycidyle/acide Cekanoïc C10	436 g
20	- tertiododécylmercaptan	34,4 g
	- AZDN	22,8 g

- 25 a été ajouté de façon régulière en 3 heures tandis que l'on a maintenu le reflux. Après cette adjonction, on a maintenu pendant 30 minutes au reflux puis on a ajouté le mélange :

- AZDN	4,55 g
- xylène	195 g

- 30 en 1 h tout en maintenant le reflux (à 145°C environ). Après cette addition, on a maintenu encore 1 heure au reflux avant de refroidir.

L'adduct méthacrylate de glycidyle/acide Cekanoïc C10 mentionné ci-dessus a été préparé de la façon suivante : dans un ballon de 4 litres, muni d'un agitateur, d'un thermomètre-

tre, d'un réfrigérant ascendant, d'une alimentation en air, on a introduit :

- 1368,5 g d'acide Cekanofic C10,
- 5 g de 2,6 ditertiobutyl paracrésol (inhibiteur de polymérisation),
- 12,5 g d'Hyamine 10 X de ROHM et HAAS (catalyseur de réaction).

On a fait barbotter de l'air à raison de 10 l/h et on a chauffé à 100°C. A 100°C, on a commencé l'adjonction de 1131,5 g de méthacrylate de glycidyle en 3 h en maintenant une température comprise entre 100 et 103°C. A la fin de cette adjonction, on a maintenu encore entre 100 et 103°C jusqu'à obtenir un indice d'acide stable puis on a refroidi.

Les Exemples 1 et 2 ci-dessus ont permis d'obtenir des solutions de copolymères ayant un extrait sec voisin de 57% ; leur viscosité était de l'ordre de 20 poises à 25°C.

Les copolymères de l'invention sont utilisables pour la préparation de vernis et de laques réticulables par réaction avec des polyisocyanates.

On peut ajuster les propriétés des produits obtenus en agissant sur les proportions relatives du styrène et du méthacrylate de méthyle. En particulier, si l'on souhaite obtenir un produit ayant une bonne durabilité extérieure, il est nécessaire d'utiliser le méthacrylate de méthyle, de préférence au styrène, celui-ci ayant une mauvaise résistance au rayonnement ultraviolet.

REVENDEICATIONS

1°) Copolymères utilisables pour la préparation de vernis et de laques caractérisés en ce qu'ils sont composés des corps suivants :

- 5 a) 0 à 50% en poids de styrène,
- b) 0 à 72% en poids de méthacrylate de méthyle, avec la condition que la somme de ces deux composants atteigne 23% au moins,
- c) 10 à 30% en poids d'acrylate et/ou de méthacrylate
- 10 d'hydroxyalkyle
- d) 0 à 20% en poids d'acide méthacrylique
- e) 8 à 20% en poids de méthacrylate de glycidyle et/ou d'acrylate de glycidyle, estérifiés par :
- f) 10 à 25% en poids d'acides gras saturés en C8 à C12,
- 15 les parties a) à f) composant ensemble 100% en poids.

2°) Copolymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que les composés c) sont choisis dans le groupe suivant : acrylate de 2-hydroxyéthyle, acrylate de 2-hydroxypropyle, méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

3°) Copolymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que les composés f) sont linéaires ou ramifiés, d'origine naturelle ou synthétique.

4°) Copolymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'une fraction ^{au moins} de l'acide méthacrylique est remplacée par de l'acide acrylique.

5°) Procédé pour la préparation de copolymères selon la revendication 1, utilisables pour la fabrication de vernis et de laques, caractérisé en ce qu'on provoque la copolymérisation dans un solvant approprié des monomères chauffé à une température choisie entre 70° et 170°C dans lequel on ajoute lentement, en agitant, en présence d'un agent favorisant la polymérisation, un mélange composé de monomères choisis parmi les suivants dans la gamme indiquée des pourcentages :

- a) 0 à 50% en poids de styrène,
b) 0 à 72% en poids de méthacrylate de méthyle,
avec la condition que la somme de ces deux composants atteigne
23% au moins,
5 c) 10 à 30% en poids d'acrylate et/ou de méthacrylate d'hydroxy-
alkyle
d) 0 à 20% en poids d'acide méthacrylique,
e) 8 à 20% en poids de méthacrylate de glycidyle et/ou d'acrylate
de glycidyle, estérifiés par :
10 f) 10 à 25% en poids d'acides gras saturés en C8 à C12,
les parties a) à f) composant ensemble 100% en poids.

6°) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise comme solvant de polymérisation, un solvant approprié inactif avec les isocyanates, pris parmi
15 les alkylbenzènes, les esters tels que l'acétate de butyle, les étheresters de diols tels que l'acétate de méthyl glycol, l'acétate d'éthyl glycol.

7°) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on opère en présence d'un initiateur classique de
20 polymérisation du type à radicaux libres.

8°) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on opère en présence d'agents classiques de transfert de chaînes.

9°) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on ajoute au solvant de polymérisation choisi,
25 le mélange des monomères, à une température de 70 à 170°C, pendant une durée de plusieurs heures.